平1-197520 ⑫公開特許公報(A)

@Int. Cl. 4 C 08 G 59/40 識別記号

庁内整理番号

⑩公開 平成1年(1989)8月9日

299/04 C 08 F C 08 L 63/00

7602-4 J 7445-4 J N J N M S J

未請求 請求項の数 3 (全8頁) 審査請求

樹脂組成物 **匈発明の名称**

昭63-21942 ②特 駬

昭63(1988) 2月3日 頣 220出

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作 真 貴 雄 渡 部 @発 明 者 所生産技術研究所内 株式会社日立製作 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 中 勇 田 @発 明 者 所生産技術研究所内 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作 廣 菊 池 個発 明 者 所生産技術研究所内 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作 齌 丑 沯 @発 明 所生産技術研究所内 東京都千代田区神田駿河台 4 丁目 6 番地 株式会社日立製作所 の出 顧 人 外1名 何代

弁理士 小川 勝男 理 X

- 発明の名称
 - 樹脂組成物。
- 特許請求の範囲
 - ジアリルフタレートのプレポリマーと、多官 能不飽和化合物と、光ラジカル重合開始剤と、 エポキシ樹脂と、光カチオン重合開始剤および 所定の硬化剤とからなることを特徴とする樹脂 組成物。
 - 上記ジアリルフタレートのプレポリマーが分 子佳3000乃至 30000 のジアリルフタレートのプ レポリマーであり、また、上記多官能不飽和化 合物が、ヒドロキシ化合物のアクリレートある いはメタクリレート、オリゴエステル - アクリ レートあるいは・メタクリレート、エポキシ・ アクリレートあるいは・メタクリレートの中か ら選ばれる少くとも1種類の多官能不飽和化合 物であることを特徴とする特許請求の範囲第1 項記載の樹脂組成物。
 - 上記硬化剤が、ジシアンジアミドとジアミノ

トリアジン変性イミダゾールとの混合物からな る硬化剤であることを特徴とする特許請求の範 囲第1項配載の樹脂組成物。

- 発明の詳細な説明
 - 〔産業上の利用分野〕

本発明は、感光性樹脂組成物と熱硬化性樹脂組 成物とからなる樹脂組成物に係り、特に、アルカ り性のめっき条件に耐え、作業性に優れ、かつ、 俊れた解像度を示す プリント配 線板 製造用樹脂 超 成物に関する。

〔従来の技術〕

印刷配線板用ソルダレジストなどのレジスト材 科として熱硬化型のエポキシ樹脂系インクが使用 できることは、すでによく知られている。一方、 レジスト材料としてソルダレジストを考えた場合 配服の高密度化にともなって回路上に形成するソ ルダレジストのパターン精度の向上が強く要求さ れている。

この要求に応えるために、熱硬化性レジストに 代り、感光性のソルダレジストを用いて、露光、

現像して、高精度のレジストパターンを得る試みが提案されており、この種レジスト材料の提案として、例えば、特開昭第54 - 94595 号、特開昭第58 - 62636 号、特開昭第59 - 22047 号などの記載を挙げることができる。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、上配従来技術は、露光、現像によるレジストパターンの形成は可能であるものの、 高密度多層配線板製造において重要な要素となる 低コスト性、作薬性、信頼性などの点について十 分な考慮がなされていなかった。

まず、配線板上に為光、現像したレジストパターンを形成するためには、少くとも、配線板全面にレジスト膜を形成する工程と、ネガマスク等を用いて露光を行う工程と、現像液等により現像を行う工程とを経る必要がある。配線板全面にレジスト膜を形成するには、レジストをでしてうミネートするか、あるいは、レジストを液化して塗布すればよいが、フィルム化した場合には、作業性は良く、かつ、露光の際にネガマスク

本発明の目的は、上記従来技術にみられた種々の問題点を解決して、安価な塗布用レジストでありながら、フィルム化したレジストの優れた作業性を 乗ねそなえ、かつ、耐めっき液性の問題をも解消した、解像度の高い樹脂 組成物を提供することにある。

〔躁躓を解決するための手段〕

上記目的は、樹脂組成物を、ジアリルフタレートのプレポリマーと、多官能不飽和化合物と、光ラジカル重合開始剤と、エポキシ樹脂と、光カチオン重合開始剤および所定の便化剤とからなる樹脂組成物とすることによって達成することができる。

上記組成中のジアリルフタレートのプレポリマ

と密雅して
図光できるという利点があるものの、フィルム化すること自体の
困難さに加え、フィルム化に要する
度用が多額になるという問題があり、一方、液状レジストを用いる場合には、安価にはなるが、レジストが液状であるために、ネガマスクと
密着して
認光することができないという致命的な
なんを有していた。

また、レジスト組成上の制約から、塗布方法も作業性のよいスクリーン印刷が使用できないために、密剤に希釈したレジストをスプレーするか、あるいは、カーテンコーティングにより塗布するなど、作業性の悪い方法をとらざるを得ないという問題があった。

さらに、現像処理においても、引火性の大きな有機密剤を用いるため、火災安全上の危険性があり、1、1、1・トリクロルエタンのような塩素系密剤による現像が望ましいものとされていた。

また、上記作業性の問題に加え、従来のレジストには、レジストパターンを形成した配線板に化学剤めっきを施す際に、高温、高アルカリ性のめ

一は月ーポリマーとも称されるもので、例えば工事者「ジアリルクの指別というのには、美方というのにはない。本発明に用いてのののものが望まない。また、ののではない。また、ののではない。また、ののではない。また、ののではない。また、ののではない。また、ののではない。また、ののではない。また、ののではない。また、ののではない。また、表現いは生文ではない。ないないないではない。ないは、ないは、ないの合成にともなって、ののをはない。ないないは、ないではない。ないではない。

また、上記樹脂組成物中の多官能不飽和化合物は、分子内に少くとも2個以上のエチレン結合を有する多官能不飽和化合物を示すもので、このような化合物の1例として、不飽和カルボン酸と2 値以上のポリヒドロキシ化合物とのエステル化反応によって得られる化合物を挙げることができる。こで、不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、

メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイ ン設などを、また、2価以上のポリヒドロキシ化 合物としては、エチレングリコール、プロピレン グリコール、トリエチレングリコール、ヒドロキ ノン、ピロガロールなどを、また、これら不飽和 カルポン酸とポリヒドロキシ化合物とのエステル 化反応によって得られる化合物としては、ジエチ レングリコールジアクリレート、 ポリエチレング リコールジアクリレート、ネオペンチルグリコー ルジアクリレート、1.5ペンタンジオールジア クリレート、1.6 ヘキサンジオールジアクリレ ート、トリメチロールプロパントリアクリレート、 ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジエチ レングリコールジメタクリレート、トリメチロー ルプロパントリメタクリレート、 1 . 3 ブタンジ オールジメタクリレートなどに代表されるジアク リレート、ジメタクリレート化合物やジペンタエ リスリトールのトリー、テトラー、ペンタ・アク リレートもしくは・メタクリレート、ソルビトー ルのトリー、テトラー、ペンター、ヘキサ・アク

ある。なお、必要により、上記化合物の混合物も 使用でき、また、必要によって、 光ラジカル 重合 開始剤の作用を増減する目的でアミン化合物 添加 することもできる。

また、上記樹脂組成物中のエポキシ樹脂および 所定の硬化剤は、アルカリ性めっき液中浸漬時に 銅箔上のソルダレジストが剥離するのを防ぐため に添加するもので、エポキシ樹脂としては、平均 して 1 分子当り 2 個以上のエポキシ基を有するも ので、例えば、ピスフェノールA、ハロゲン化ビ スフェノールA、カテコール、レゾルシノールな どのような多価フェノールまたはグリセリンのよ うな多価アルコールとエピクロールヒドリンとを 塩基性触媒の存在下で反応させて得られるポリク リシジルエーテルあるいはポリクリシジルエステ ル、ノボラック型フェノール樹脂とエピクロール ヒドリンとを縮合させて得られるエポキシノポラ ック、過酸化法でエポキシ化したエポキシ化ポリ オレフィン、エポキシ化ポリプタジエン、ジシク ロベンタジェン化オキサイドあるいはエポキシ化 リレートもしくは・メタクリレートなどに代表される多価アクリレートあるいはメタクリレートは合物や、オリゴエステルアクリレート、オリカエステルメタクリレートなど、エポキシ樹脂とアクリル酸あるいはメタクリレートを登げることができるのではなく、また、必要によってきる。能不飽和化合物の混合物を用いることもできる。

また、上記樹脂組成物中の光ラジカル取合開始 剤は、アセトフェノンおよびその誘導体、ペンゾ フェノンおよびその誘導体、ミヒラーケトン、ベ ンジル、ペンゾイン、ペンゾインアルキルエーテ ル、ペンジルアルキルケタール、チオキサントン およびその誘導体、テトラメチルチウラムモノサ ルファイド、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェ ニルケトン、2 - メチル・1 - 〔4 - (メチルチ コンナーン、1 に代表されるαーアミノケトン化合物など

植物油などを用いることができる。また、硬化剤としては、ジアミノトリアジン変性イミダゾール化合物とジシアンジアミドとの混合物がソルダレジストの剥離防止に対して好適である。ことで、ジアミノトリアジン変性イミダゾール化合物としては、エポキサイド化合物に対して暦在硬化性を有する、下記の一般式で示される化合物を用いることができる

$$\begin{array}{c|c}
 & H_2 N \\
 & N \\
 & - N \\
 & - N \\
 & - R
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & CH_2 - CH_2 - R \\
 & - R
\end{array}$$

(Bはイミダゾール化合物を示す。) 例えば、2.4ージアミノー 6 { ピーメチルイミダ ゾールー(1') } エチルー 8 - トリアジン、2.4 ー ジアミノー 6 { ピーエチルー 4'ーメチルイミダゾ ールー(1') } エチルー 8 - トリアジン、2.4 ージ アミノー 6 { 2'ーウンテシルイミダゾールー(1')} エチルー 8 - トリアジンあるいは2.4 ージアミノ 6 { ピーメチルイミダゾールー(1') } エチルー 8 - トリアジン・イソシアヌール酸付加物などであ る。

また、上記樹脂組成物中の光カチオン 重合開始 剤はクロロセン現像時のエポキシ溶出とその他の 添加物の脱落を防止するために添加するもので、 芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩、芳 香族スルフォニウム塩を用いることができる。特 に、芳香族スルフォニウム塩は、反応性が速く、 熱安定性が良いことで、好ましい。芳香族スルフ ォニウム塩の一般式は下記の通りである。

 $(M = PF_0, BF_0, SbF_0)$

さらに、本発明の樹脂組成物中には、必要であれば、希釈剤としての有機溶剤および着色剤、消泡剤、充てん剤、揺変剤を含むことができる。ただし、これらを含むことは本発明を特徴づける要素ではない。

この中、有機溶剤の適切な例としては、セロソ ルブ、セロソルブアセテート、メチルセロソルブ、

能不飽和化合物 1 ~30 重量部、光ラジカル重合開始剤05~20 重量部、エポキシ樹脂 5 ~30 重量部である。また、エポキシ樹脂の硬化剤として用いるジアミノトリアジン変性イミダゾール化合物、ジシアンジアミドおよび光カチオン重合開始剤の配合は、エポキシ樹脂 100 重量部に対して、それぞれ、1~20 重量部、0.5~20 重量部である。

なお、上記組成の下限および上限は、それぞれ、 樹脂組成物の感光感度が不足しないことおよび樹脂組成物の密着露光性、耐めっき性、耐熱性が確保できることを条件として求めて得た値である。 〔作用〕

本発明による機脂組成物は、常譲で固体であるジアリルフタレートプレポリマーを多量に含んでなるものであるため、溶剤 鉱加によって組成物に 流動性を付与することができ、また、スクリーン印刷法による基板上への塗布も容易に行うことができる。また、塗布後、露光前の予備乾燥によって容易に固化するため、その表面にネガマスクを

ブチルセロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、テルピネオールなどの高沸点溶剤を、好ましいものとして、挙げる ことができる。ただし、アセトン、メチルエチルケトン、エタノールなども使用し得ないわけではない。

また、着色剤は、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルーなどの着色材料を適宜用いればよい。

消泡剤には、シリコーンオイルに代表される、シロキサン結合を含む有機けい業化合物を用いる。 充填剤は、無機フィラーとして樹脂組成物に添加するもので、シリカ、アルミナ、タルク等の微 粉末を使用する。

また、揺変剤は、樹脂組成物の粘度、特に、チキソトロピー性の改善のために使用するもので、 超徴末シリカを用いることが好ましい。

以上、本発明の樹脂組成物の成分内容について 説明したが、その好ましい組成比は、ジアリルフ クレートプレポリマー 100 重量部に対して、多官

密着して露光することが可能である。

また、現像に関しては、ジアリルフタレートプレポリマー、多官能不起和化合物およびエポキシ 樹脂の組合せの組成においてのみ1,1,1-ト リクロルエタンのような塩紫系溶剤に可容となる ことを見出し、かつ、光カチオン重合開始剤の添加により露光硬化物表面が溶解しないことも合わせて見出し、このことによって、塩素系溶剤による現像が可能となった。

本発明樹脂組成物は、上記したような作用、特性を有するため、高密度、低価格の印刷配線板製造に特に好適なものであるが、他の用途に対して もその有効性を失うものではない。

(寒施例)

以下、本発明樹脂組成物の実施例について比較例とともに説明する。

実施例 1

まず、下記(イ)~(H)からなる樹脂組成物を調整した。各成分の配合比は第1表に示す通りである。

- (イ) ジァリルフタレートプレポリマー
- (C) トリメチロールプロパントリメタクリレー ト(3官能メタクリレート)
- (イ) エポキシ樹脂
- (コン・メチル・1(4・(メチル)フェニル)・2・モルフォリノ・プロパン・1(光重合)

主成分に分散、溶解した。 次いで、 上記組成物を 常温まで冷却した後、 出、 (4)、 (4)を適量 瘀加、 混 合して、 最終樹脂組成物を得た。

上記樹脂組成物を、 180 メッシュステンレススクリーン版使用のスクリーン印刷機を用いて、 回路を形成した印刷配線板上に全面に印刷した後、約80 cで30分間の予備乾燥を施した。 この状態において、樹脂炭面が固化し、 ネガマスクを密着して路光できる場合をもって密着鄭光佳良と判定することとした。

上記現像後の試料について、さらに、 150 ℃30

開始剤)

出 ジシアンジアミド(硬化剤)

- 2.4 ジアミノ 6 (2' メチルイミダゾ ール - (1')] エチル - 8 - トリアジン(硬化 剤)
- (ト) ビス・〔4・(ジフェニルスルフォニオ)
 フェニル)スルフィド・ビス・ヘキサフルオ
 ロフォスフェート(光カチオン重合開始剤)
 ここで、ジアリルフタレートプレポリマー(大阪首
 建㈱製、商品名イソダップ)を、エポキシ樹脂と
 しては、フェノールノボラック型エポキシ(油化
 シェルエポキシ磯製、商品名エピコート 142)を
 用いた。

樹脂組成物の調整は下配の手順により行った。 すなわち、まず、 (イ) ~ (日を混合し、約80 ℃で30 分間加熱攪拌した。 このとき、組成物の塗布特性 を一層良好なものとするため、溶剤 (エチルセロ ソルブ)、着色剤 (フタロシアニングリーン)、 消泡剤 (シリコーンオイル) を適量添加して上配

分間の熱硬化処理を施し、印刷配線板を製造した。 この時、0.1 == 間隔のパターンの現像が可能である か否かによって、現像性の良否を判定することと した。

次いで、上記印刷配線板を下配組成のめっき液に30時間侵債した後、銅箔上の樹脂層の剝離の有無を検査し、耐めっき液性の判定を行った。

めっき液組成

CusO₄ · 5H₂O 13 \$ / L EDTA · 2Na 40 \$ / L NaOH 1158/L

NaOH 1158/4 ポリエチレングリコールステアリルアミン

..... 0.18/L

α-α'-ジピリジル …… 5 両/L

ホルマリン (37%) 3 ml/L

水 ……全体を1Lとする景

液温度 ····· 70 ℃ PH=12.3

さらに、上記印刷配線板を 260 でのはんだ液に 10 秒間受徴し、樹脂階の剥離の有無によって耐熱 性の判定を行った。 以上の判定方法によって得られた樹脂層の特性 を第1表に示した。

比較例 1

実施例1の場合と同一の成分で、成分の配合比が前記した本発明配合比の範囲からはずれている場合について、実施例1と同様にして印刷配線板を製造し、得られた樹脂層について、実施例1の場合と同一条件により、評価を行った。結果は第1 袋に示す通りである。

第1表の結果から、実施例1の場合には、いずれも、優れた特性を示すのに対して、比較例1については、多官能不飽和化合物を含まない場合には、がからでは、多官能不飽和化力を現像が不らにないたが、シングール、 だっては いっき 後間 かっき 変 中で は で が 不 可 は に で と い が か で は で が 不 可 能 で が な で は で が 不 可 能 で が な で は な か さ と に が か で は か で が 不 可 能 で あ る と に が か か 重 量 が の 量 が る で か も か い 強 合 に は 光 で は か な か 重 合 開 始 剤 量 が 0.5 重 量 部 よ り も 少 い 独 合 に は 光

年 1 表

								<u>-</u>				実	Ħ	i 1	F ()	1							,	比	較	64	1			
1		ッ		9.		7	ナ	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
F 1)	*					マンリレ	— h	4	4	4	1	30	4	4	4	4	4	4	4	4	-	40	4	4 5	4	4	4	4	4	4
エ	ما		,		۲	1	5 2	15	5	30	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	4	35	15	15	15	15	15	15
							ェニル) ノ - 1	1	1	1	1	1	0.5	20	1	ı	1	1	1	1	1	1	1	1	-	30	i	1	1	1
12	シ	•	-					2	0.7	4	2	, 2	2	2	800	225	2	2	2	2	2	2	0.6	5	2	2 '	1	2	2	2
2.1	4-7	<u> ۲۲:</u> ۲-(か	6 ()) ± j	2' ·	<i>≯</i> 1	ドリ	0.6	0.2	1.2	0.6	0.6	0.6	a.0	0.6	0.6	015	3	ã.0	0.6	0.6	0.6	016	1.4	0.6	0.6	0.6	-	0.6	0.6
12	<u>ج</u> ج	4-	13	フラ	=JV	براري د ا		0.3	0.1	0.6	0.3	0.3	0.3	0.3	ده	0.3	0.3	0.3	800	3.0	0.3	0.3	800	0.7	0.3	0.3	0.3	0.3	004	40
**		着		越		光	性	良	良	良	良	良	良	良	良	且	良	良	良	良	良	不良	良	不良	良	良	良	良	良	良
耐		め	_	,		a a	性	£	A	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	-	-	不良	-	-	-	不良	不食	不良	-
耐				熱			性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	-	-	-	-	-	-	-	-	-	_
現	Ţ	,·	9			/ 报	少成	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	和	-	良	-	柯	শ্য	良	良	良	不良
俊生		投	歯	ŧ	更	化	佳	良	良	良	良	良	良	Д	良	良	良	良	良	良	_	-	良	-	-	_	良	良	不良	-

硬化が十分でないこと、また、20重量部よりも多い場合には紫外線の吸収が過大となるために精細なパターン形成ができないこと、光カチオン重合開始剤についても光ラジカル重合開始剤と同様の 結果が得られること、などが知られる。

実施例 2

下配(1)~(1)からなる樹脂組成物を実施例1の場合と同様にして調整した。また、各成分の配合比は実施例1の場合を参考にして決めたものである。

- (イ) ジアリルフタレートプレポリマー(平均分子量3500、大阪曹達佛製、商品名ダイソーダップ)
- (c) 多官能不飽和化合物 (第 2 表に示したアクリレートおよびメタクリレート計 5 極)
- (1) エポキシ樹脂(エピビス型エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ粉製、商品名エピコート828)
- 口 ベンゾインイソプロピルエーテル
- 田 ジシアンジアミド
- H 2.4 ジアミノ 6 { 2' エチル 4' メ

掻部の範囲が好ましいことが知られる。

比較例 2

・ 実施例2と同一成分で配合比が前配本発明の範囲からずれた場合について樹脂組成物を調整し、 実施例2の場合と同様にして印刷配線板を製造し て、特性の評価を行った。

結果は第2次に示した通りで、比較例1の場合と同じく、満足な特性を確保することができなかった。

〔発明の効果〕

チルイミダゾール - (1') } エチル - 3 - トリ アジン

(h) ピス・(4・(ジフェニルスルフォニオ) フェニル)スルフィド・ピス・ヘキサフルオ ロアンチモネート

得られた樹脂脂の特性を第2表に示す。

表の結果から、ジアリルフタレートプレポリマー 100 萬量部に対する多官能不飽和化合物の配合比を放適量である4 重量部に固定した場合、エポキシ湖町の配合比は5~30 重量部が好ましいのである15 重量部に固定した場合に対するエポキシ湖町の配合比を投資をである15 重量部に固定した場合に、多官能の配合をした。カルボリスタレートプレポリマー 100 重量部に対して05~20 重量部に対して05~20 重量部、光カチオン重合開始剤は05~20 重

_	第	2	叔	<u> </u>																		
									奥施 例 2							比 較 例 2						
9	1	,	_	¥	7	プ	L	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
多官	ジジ	エチ		ンク				4	_	_		-	. 4	40		_	-	_	-	4		
能不	+ 1) x -	-			-	_	-	4	_	_	-	_	_	4	40	-	-	-	-	4	
飽	~ ·					۱ - - س	- ル	-	-	4	-	-	_		_	_	4	-	-	-	-	
和化	1.6	<i>τ</i> ^	キク	サンリ	ジレ	*	- ル	-	-		4	į.,				_		4	_	_		
合物	オマン	۲~: ۲	シチク	リリ	ا ا س	- -	- ル ト	-	-	_		4	-	-		<u>-</u>	_	-	4	_ ·	-	
エ	ť	2	-	-	F	8	2 B	15	15	15	15	15	35	15	35	15	35	35	35	15	15	
ベン	ゾイ:	71	ソフ	PPE	シル	<u>ı – </u>	テル	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1,	1	1	1	
ジ	シ	7	ン	ÿ	7	•	۴	2	2	2	2	2	5	2	5	2	5	5	5	2	2	
	-ジアミ, ジール・							0.6	0.5	0.6	0.6	0.5	1.4	0.6	1.4	0.6	1.4	1.4	1.4	0.6	0.6	
	(4-(: ド-ヒス							0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.7	0.3	0.7	0.3	0.7	0.7	0.7	0.04	410	
番	澄		雄		光		生	良	良	良	良	良	良	不良	良	不良	良	良	良	良	良	
út	め		9		ŧ		性	良	良	良	良	良	-	-	-	_ ·	+		_	不良	不良	
耐			熱				性	良	良	良	良	良		-	-	_	-	-	_	_	-	
現像	/*	9	_	· >	,	尨	成	良	良	良	良	良	秱	-	ক্য	-	和可	不可	不可	良	良	
性	炎	jā	- -	硬		化	性	良	良	良	良	良		-	-	_	-	-	_	不良	不良	

いため、めっき液の浸透による膜の剥離のない、 高解像度の樹脂組成物を得ることができた。

これらの特性を有することは、従来技術にみられた問題点を解決して、高精度のレジストパターンを形成し得ること、印刷配線板製造において作業性を著しく向上し、低コスト化し得ることを示すものである。